



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 02 529 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**A 61 K 7/075**

⑳ Aktenzeichen: 199 02 529.0  
㉔ Anmeldetag: 22. 1. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 3. 8. 2000

DE 199 02 529 A 1

㉑ Anmelder:  
Goldwell GmbH, 64297 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:  
Grit, Mustafa, Dr., 64579 Gernsheim, DE

㉓ Entgegenhaltungen:  
DE 195 29 773 A1  
US 56 79 360  
US 55 60 916  
US 54 86 352  
WO 98 09 629 A1  
Derwent-Ref.: 1979-16823 B;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Haarbehandlungsmittel

㉕ Die Erfindung betrifft ein Haarbehandlungsmittel auf wäßriger Basis, enthaltend eine Kombination aus  
a) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung mit mindestens einer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe;  
b) 0,5 bis 15 Gew.-% einer C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure; und  
c) 0,5 bis 15 Gew.-% Harnstoff,  
jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.  
Diese Mittel verleihen dem Haar Glanz, Volumen, Elastizität, eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit und sind auch geeignet, geschädigtes Haar zu regenerieren.

DE 199 02 529 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarbehandlungsmittel, insbesondere ein Haarkonditionierungsmittel, das dem menschlichen Haar vor allem ein verbessertes Volumen, erhöhten Glanz und leichte Kämmbarkeit verleiht.

Mittel zum Konditionieren von menschlichen Haaren sind seit langem bekannt.

Sie enthalten in der Regel quaternäre Ammoniumverbindungen, die mindestens eine langkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe aufweisen, und gegebenenfalls auch Polymere. Solche Mittel werden üblicherweise als wäßrige Dispersionen bzw. Emulsionen, Mikroemulsionen, Gele oder auch in Aerosolform konfektioniert und als Haarspülungen, Kuren etc. eingesetzt.

Eine Übersicht über die bekannten Haarnachbehandlungsmittel und ihre Zusammensetzung findet sich in der Monographie von K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Aufl. (1989), S. 722 bis 781, insbesondere S. 728 bis 737.

Diese bekannten Zusammensetzungen sind aber noch verbesserungsfähig.

Es wurde nunmehr gefunden, daß ein Haarbehandlungsmittel, das dem Haar bei topischer Anwendung verbesserte Eigenschaften, insbesondere einen deutlich erhöhten Volumeneffekt leichtere Naß- und Trockenkämmbarkeit sowie einen dezenten Glanz verleiht, dann erhalten wird, wenn man einem solchen Mittel auf wäßriger Basis eine Kombination aus

- a) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung mit mindestens einer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe;
- b) 0,5 bis 15 Gew.-% einer C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure; und
- c) 0,5 bis 15 Gew.-% Harnstoff,

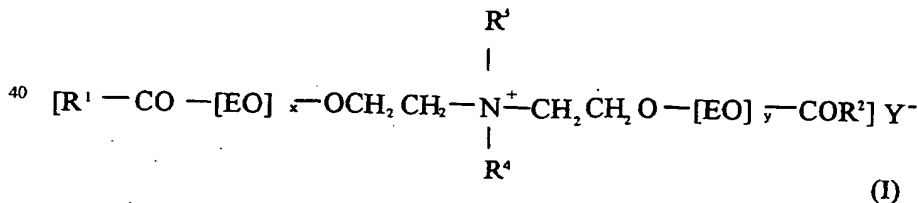
jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, zusetzt.

Geeignete langkettige quaternäre Ammoniumverbindungen, die allein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden können, sind beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid, Dimethyldicetylammmoniumchlorid, Trimethylcetylammmoniumbromid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Dimethylstearylbenzylammmoniumchlorid, Benzyltetradecyldimethylammmoniumchlorid, Dimethyl-dihydriertes-Talgammmoniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammmoniumchlorid, Behenyltrimethylammmoniumchlorid, Lauryltrimethylammmoniumchlorid, Tris-(oligoxyethyl)alkylammmoniumphosphat, Cetylpyridiniumchlorid, etc. Gut geeignet sind auch die in der EP-A 472 107 geoffenbarten quaternären Ammoniumsalze.

Im Prinzip sind alle quaternären Ammoniumverbindungen, wie sie im jeweils gültigen "CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary" unter dem Trivialnamen "Quaternium" aufgeführt sind, einsetzbar.

Ihr Anteil liegt vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 10, insbesondere etwa 1 bis 7,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Besonders geeignete langkettige quaternäre Ammoniumverbindungen sind Esterquats der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl- oder Alkenylgruppe, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>z</sub>H sowie x, y und z für 0 bis 5 und Y<sup>-</sup> für ein Anion stehen.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist im Rahmen der Erfindung eine solche, in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils eine Oleylgruppe oder eine C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, der Rest R<sup>3</sup> eine Methylgruppe und der Rest R<sup>4</sup> eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>z</sub>-H bedeuten.

Das Anion Y<sup>-</sup> ist vorzugsweise ein Halogenid wie Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup>, ein niederes Alkylsulfat, z. B. Methosulfat und Ethosulfat, oder ein Alkylphosphat, jedoch können selbstverständlich auch andere Reste eingesetzt werden.

Diese Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Handelsnamen "Schercoquat<sup>®</sup>", "Dehyquart<sup>®</sup>PF30" und "Tetranyl<sup>®</sup>" im Handel.

Der Einsatz dieser Verbindungen, sogenannter "Esterquats", in Haarpflegemitteln ist ebenfalls bereits bekannt und beispielsweise in der WO-A 93/10748, der WO-A 92/06899 und der WO-A 94/16677 beschrieben, wo sich jedoch keinerlei Hinweise auf die erfindungsgemäße Kombination und deren vorteilhafte Eigenschaften finden.

Als Fettsäuren in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden bevorzugt solche mit 10 bis 24, insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatomen in einer Menge von etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, verwendet. Besonders geeignet sind Behensäure und Stearinsäure; jedoch können auch andere Fettsäuren wie beispielsweise Myristinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure oder auch Gemische natürlicher oder synthetischer Fettsäuren wie Kokosfettsäure eingesetzt werden.

Der Harnstoff ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 10, insbesondere etwa 2,5 bis 7,5 Gew.-% im erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel kann als weiteren Bestandteil noch mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe 1-Methoxypropanol(-2), 1-Ethoxypropanol(-2), Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Benzylalkohol, Benzylalkoxyethanol, Phenylethylalkohol, Phenoxyethanol und/oder Zimtalkohol, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 25, insbesondere 1 bis 20, vor allem 2,5 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, enthalten. Bevorzugte Verbindungen aus dieser Gruppe sind

Ethoxydiglykol und Benzyloxyethanol.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können natürlich zusätzlich die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile enthalten; es wird, zur Vermeidung von Wiederholungen, wiederum auf K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetik", 2. Aufl. (1989), S. 722-771, verwiesen.

Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise synthetische oder natürliche haarkonditionierende Polymere, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2,5, insbesondere 0,25 bis 1,5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Besonders bevorzugt sind hierbei die unter der CTFA-Bezeichnung "Polyquaternium" bekannten kationischen (Co-)Polymeren, alleine oder auch im Gemisch mit nichtionischen, anionischen und/oder amphoteren Polymeren, beispielsweise solchen vom Typ "Amphomer".

Geeignete Fette und Öle, zu denen auch Wachse zählen, sind insbesondere natürliche Öle wie Avocadoöl, Cocosöl, Palmöl, Sesamöl, Erdnußöl, Spermiöl, Sonnenblumenöl, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Weizenkeimöl; Macadamianußöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl, Ricinusöl, oder auch Oliven- bzw. Sojaöl, Lanolin und dessen Derivate, ebenso Mineralöle wie Paraffinöl und Vaseline.

Synthetische Öle und Wachse sind beispielsweise Silikonöle, Polyethylenglykole, etc. Weitere geeignete hydrophobe Komponenten sind insbesondere Fettalkohole, vorzugsweise solche mit etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Molekül wie Myristyl-, Cetyl-, Stearylalkohol, Wachsalkohole und Fettsäureester wie Isopropylmyristat, -palmitat, -stearat und -isostearat, Oleyleoleat, Isocetylstearat, Hexyllaurat, Dibutyladipat, Dioctyladipat, Myristylmyristat, Oleylelucrat, Polyethylenglykol- und Polyglycerylfettsäureester wie PEG-7-glycerylcococaoat, Cetylpalmitat, etc.

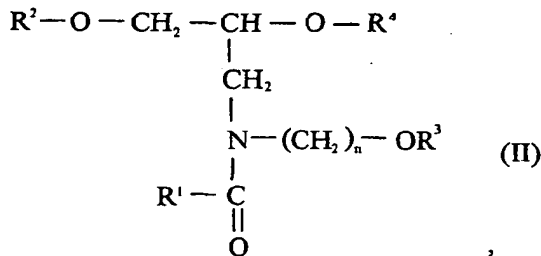
Diese hydrophoben Komponenten sind in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise in einer Gesamtmenge von etwa 0,5 bis etwa 15, insbesondere etwa 1 bis 10, vor allem etwa 1,5 bis 7,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten.

Ebenso können neben den oben erwähnten quaternären langkettigen Ammoniumverbindungen auch andere oberflächenaktive Stoffe, insbesondere amphotere bzw. zwitterionische und/oder nichtionische Tenside, deren einschlägige Verwendung natürlich an sich bekannt ist, eingesetzt werden.

Eine beispielhafte Zusammenfassung der Herstellung solcher Mittel findet sich ebenfalls in der bereits erwähnten Monographie von K. Schrader, S. 798 bis 818, insbesondere S. 804 ff.

Eine bevorzugte Tensidgruppe sind dabei die bekannten C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylpolyglucoside, vorzugsweise solche mit einem Polymerisationsgrad von etwa 1,1 bis etwa 5, in einer bevorzugten Menge von etwa 0,5 bis etwa 20, insbesondere 1 bis etwa 10 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Ein weiterer besonders geeigneter Zusatzstoff ist ein Ceramid der allgemeinen Formel (II)

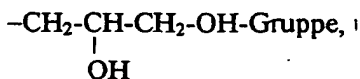


worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene Alkyl- bzw. Alkenylreste mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder Isopropylgruppe steht, R<sup>4</sup> Wasserstoff eine Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Dihydroxyethyl- oder Dihydroxypropylgruppe, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten, insbesondere der Art, wie es aus der EP 227 994 A1 und der WO-A 96/37462 bekannt ist, jedoch sind auch andere Ceramide, beispielsweise die aus der WO-A 97/15724 oder der EP 647 617 B1 bekannten Ceramide, geeignet.

Die Komponente a) des erfindungsgemäßen Gemisches ist ein Ceramid der in Formel I definierten Struktur.

Die bevorzugten Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste; n ist eine Zahl von 1 bis 3, R<sup>3</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder einen Methylrest, und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder einen Dihydroxypropylrest.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> einen C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylrest, insbesondere eine C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-Alkylgruppe, R<sup>2</sup> einen C<sub>14</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, insbesondere eine C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-Alkylgruppe, R<sup>3</sup> einen Methylrest, R<sup>4</sup> eine



und n 3 darstellen, oder eine Verbindung, wo R<sup>1</sup> für einen C<sub>15</sub>-C<sub>31</sub>-Alkylrest, R<sup>2</sup> für einen C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-Alkylrest, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für je ein Wasserstoffatom und n für 2 stehen.

Deren Menge in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln liegt zweckmäßigerweise bei etwa 0,01 bis 10, vorzugsweise etwa 0,05 bis 7,5, insbesondere etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

Weitere Zusatzstoffe, deren Art und Menge natürlich von der Applikationsform des Mittels abhängig sind, sind Fette, Fettalkohole, Emulgatoren, pH-Regulatoren, Lösungs- und Verdünnungsmittel, Lösungsvermittler, Konservierungsmittel, Parfums, etc.

Die erfindungsgemäßen haarkonditionierenden Mittel liegen vorzugsweise als, wäßrige oder wäßrig/alkoholische Lösung, wäßrige Emulsion, Mikroemulsion, Dispersion oder opakes oder transparentes Gel vor, und können auch als Aerosole konfektioniert werden. Solche Zusammensetzungen und ihre Herstellung sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und bedürfen daher keiner näheren Erläuterung.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ist nicht kritisch; er kann vorzugsweise bei 3 bis etwa 8,

# DE 199 02 529 A 1

insbesondere zwischen 4 und 6,5, liegen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung

## Beispiel 1

5			(Gew.-%)
	Behensäure		
	Avocadin®		1,0
	Verbindung der Formel I ( $R^1 = R^2 = \text{Oleyl}$ ; $R^3 = \text{CH}_3$ ; $R^4 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ; $Y = \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )		0,5
10	Steartrimoniumchlorid		1,0
	1,2-Propandiol		1,0
	Cocoamidopropylbetain		5,0
	C <sub>12</sub> -C <sub>24</sub> -Alkylpolyglucosid (P.D.~1,5)		1,5
	Harnstoff		2,5
15	Konservierungsmittel		5,0
	Parfum		0,3
	Wasser		0,3
			ad 100,0

## Beispiel 2

20			(Gew.-%)
	Behensäure		
	Stearinsäure		2,0
25	N-(3-Hexadecyloxy-2-hydroxypropyl)-N-2-hydroxy-ethyldecanamid (Ceramid)		1,0
	Verbindung der Formel I ( $R^1 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-Alkyl}$ ; $R^2 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-Alkyl}$ ; $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ ; $Y = \text{Cl}^-$ )		0,5
	Steartrimoniumchlorid		3,0
	1,2-Propandiol		1,0
	Harnstoff		2,5
30	C <sub>8</sub> -C <sub>20</sub> -Alkylpolyglucosid (P.D.~1,4)		5,0
	Parfum		4,5
	Konservierungsmittel		0,3
	Wasser		0,3
			ad 100,0

## Beispiel 3

35			(Gew.-%)
	Behensäure		
40	Avocadin®		2,5
	Verbindung der Formel I ( $R^1 = R^2 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ; $R^3 = \text{CH}_3$ ; $R^4 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ; $Y = \text{Cl}^-$ )		0,5
	1,2-Propandiol		3,5
	Harnstoff		5,0
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylpolyglucosid (P.D.~1,5)		5,0
45	Parfum		3,5
	Konservierungsmittel		0,3
	Wasser		0,4
			ad 100,0

50 Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurden sowohl mit als auch ohne Ausspülen nach 10-minütiger Einwirkung eine exzellente haarkonditionierende Wirkung und ein Glanz erreicht, die deutlich besser waren als beim Weglassen der Komponente nach Formel I bzw. der Fettsäuren (Behensäure, Stearinsäure) oder des Harnstoffs.

Auch die Naß- und Trockenkämmbarkeit des behandelten Haares war deutlich verbessert. Diese Effekte konnten auch durch in vitro-Untersuchungen bestätigt werden.

55 Das folgende

## Beispiel 4

beschreibt eine weitere erfindungsgemäße Haarspülung:

60			(Gew.-%)
	Verbindung der Formel I ( $R^1 = R^2 = \text{Oleyl}$ ; $R^3 = \text{CH}_3$ ; $R^4 = \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ; $Y = \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )		1,0
	Dimethicone Copolyol Bienenwachs		1,0
	Cetylstearylalkohol		1,0
65	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylpolyglucosid (P.D.~1,4)		1,5
	1,2-Propandiol		2,0
	Harnstoff		4,0

Hydroxyethylcellulose	(Gew.-%)	
Saccharose	0,8	
Behentrimoniumchlorid	0,5	
Grüner Tee-Extrakt	0,4	
Isostearylglycerylether	0,3	5
Parfum	0,2	
Konservierungsmittel	0,3	
Farbstoffe, UV-Absorber	0,3	
Wasser	q.s.	
	ad 100,0	10

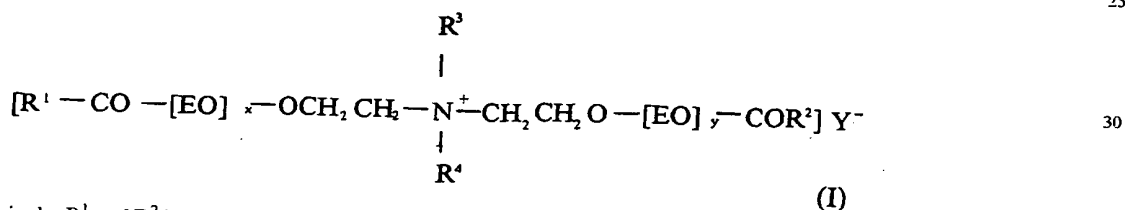
Auch mit dieser Haarspülung wurden sowohl eine verbesserte Naßkämmbarkeit als auch, nach dem Ausspülen und Trocknen, eine ausgezeichnete Trockenkämmbarkeit und ein Haar mit dezentem Glanz, vollem Griff und Elastizität (Sprungkraft) erhalten.

#### Patentansprüche 15

1. Haarbehandlungsmittel auf wäßriger Grundlage, enthaltend
  - a) 0,25 bis 15 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung mit mindestens einer C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe;
  - b) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäure; und
  - d) 0,5 bis 15 Gew.-% Harnstoff,

jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

2. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend als langkettige Ammoniumverbindung ein Esterquat der allgemeinen Formel I,



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder Alkenylgruppe, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils für eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>z</sub>-H, sowie x, y und z für 0 bis 5 und Y<sup>-</sup> für ein Anion stehen.

3. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 2, enthaltend ein Esterquat der Formel I, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils einen Oleylrest, R<sup>3</sup> eine Methylgruppe und R<sup>4</sup> die Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH bedeuten.
4. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 2 oder 3, enthaltend ein Esterquat der Formel I, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils einen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils eine Methylgruppe bedeuten.
5. Haarbehandlungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend zusätzlich mindestens ein amphoterer bzw. zwitterionischer und/oder nichtionischer Tensid.
6. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 5, enthaltend als nichtionischer Tensid ein C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylpolyglucosid.
7. Haarbehandlungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, mindestens einer fett- bzw. ölartigen Komponente.